

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-043323  
(43)Date of publication of application : 23.02.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/58  
B23P 15/28  
C04B 41/89

(21)Application number : 03-220983  
(22)Date of filing : 06.08.1991

(71)Applicant : TOSHIBA TUNGALOY CO LTD  
(72)Inventor : SATO YUJI  
SATO MANABU  
KATSUMURA YUJI

## (54) COATED SILICON NITRIDE SINTERED COMPACT FOR TOOL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a sintered compact with high resistance to wear and chipping by coating the surface of a substrate composed of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, Hf compounds, etc., with a rigid film made up of inner layer of TiN, etc., and outer layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.

**CONSTITUTION:** The surface of a substrate composed of (A) 1-8wt.% of a rare earth metal compound (oxide, oxynitride, etc.), (B) 1-8wt.% of AlN or an Al compound, a combination of ≤2wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2-10wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C) 1-8wt.% of at least one Hf compound selected from Hf<sub>3</sub>, Hf(N,O), Hf(C,O) and Hf(C,N), and (D) the rest of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, is coated with a rigid film made up of (1) inner layer 0.1-3.0 μ in mean thickness consisting of at least one compound selected from TiN, TiC, Ti(N,O), Ti(C,O), Ti(C,N), and Ti(C,N,O) and (2) outer layer 0.1-3.0 μ mean thickness consisting of at least one compound selected from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al(N,O), thus obtaining the objective sintered compact good in the adhesiveness of the film to the substrate.

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/58	1 0 2 D	8821-4 G		
B 2 3 P 15/28		7041-3 C		
C 0 4 B 41/89	J	6971-4 G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-220983	(71)出願人	000221144 東芝タンガロイ株式会社 神奈川県川崎市幸区塚越 1 丁目 7 番地
(22)出願日	平成 3 年(1991) 8 月 6 日	(72)発明者	佐藤 裕二 神奈川県川崎市幸区塚越 1 丁目 7 番地 東 芝タンガロイ株式会社内
		(72)発明者	佐藤 学 神奈川県川崎市幸区塚越 1 丁目 7 番地 東 芝タンガロイ株式会社内
		(72)発明者	勝村 祐次 神奈川県川崎市幸区塚越 1 丁目 7 番地 東 芝タンガロイ株式会社内

(54)【発明の名称】 工具用被覆窒化ケイ素焼結体

## (57)【要約】

【目的】 窒化ケイ素を主成分とする焼結体の基材の組成成分と基材表面の被膜構成を最適に組合わせることにより、工具としての耐摩耗性及び耐欠損性を最大限に発揮させた被覆窒化ケイ素焼結体を提供する。

【構成】 希土類元素の化合物とアルミニウムの化合物とハフニウムの化合物との最適量を含有した窒化ケイ素焼結体の基材表面にチタンの化合物でなる内層とアルミニウムの化合物でなる外層、又はさらにチタンの化合物の最外層をそれぞれ最適厚さに被覆した被覆窒化ケイ素焼結体。

【効果】 従来の被覆窒化ケイ素焼結体及び本発明から外れた被覆窒化ケイ素焼結体に比べて、耐摩耗性で同等～1.9倍、耐欠損性で1.1～1.9倍も優れるという効果がある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化ケイ素を主成分とする焼結体の基材表面に硬質被膜を被覆してなる被覆窒化ケイ素焼結体において、

該基材が希土類元素の酸化物、酸窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の希土類元素の化合物1～8重量%と、1～8重量%の窒化アルミニウム又は2重量%以下の酸化アルミニウムに2～10重量%の窒化アルミニウムを組合わせたアルミニウム化合物と、酸化ハフニウム、酸窒化ハフニウム、酸炭化ハフニウム、酸窒炭化ハフニウムの中の少なくとも1種のハフニウム化合物1～8重量%と、残りが窒化ケイ素でなる焼結体で、

該硬質被膜が窒化チタン、炭化チタン、酸窒化チタン、酸炭化チタン、窒炭化チタン、酸窒炭化チタンの中の1種の単層又は多層でなる平均層厚0.1～3.0 $\mu$ mの内層と、酸化アルミニウム又は酸窒化アルミニウムの単層もしくは多層でなる平均層厚0.1～3.0 $\mu$ mの外層とでなることを特徴とする工具用被覆窒化ケイ素焼結体。

【請求項2】 上記外層の表面に窒化チタン、酸窒化チタン、窒炭化チタン、窒炭酸チタンの中の1種の単層又は多層でなる最外層を被覆してなることを特徴とする請求項1記載の工具用被覆窒化ケイ素焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、旋削工具、フライス工具、ドリル、エンドミル等の切削工具、切断刃、裁断刃、型工具等の耐摩耗工具、バルブ、ノズル、メカニカルシール等の耐蝕用工具及びベアリングボール等の潤滑工具に適し、特に鋳鉄を切削するための切削工具として最適な工具用被覆窒化ケイ素焼結体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒化ケイ素焼結体は、機械的強度、耐熱性、耐熱衝撃性に優れていることから、切削工具等の工具材料へ用いることが試みられている。しかしながら、窒化ケイ素は鉄族金属との親和性に富むために、窒化ケイ素焼結体の切削工具でもって鉄系材料を切削した場合、耐摩耗性が極端に劣化し、実用できないという問題がある。

【0003】この問題を解決するために、窒化ケイ素焼結体の表面に、鉄族金属との親和性に劣る硬質被膜を形成させた被覆窒化ケイ素焼結体の提案が多数されており、その代表的なものとして、特開昭56-16665号公報、特開昭56-155080号公報、特開昭57-16162号公報、特開昭58-74585号公報及び特許公表昭60-502244号公報がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】特開昭56-16665号公報、特開昭56-155080号公報及び特開昭

57-16162号公報には、窒化ケイ素を主成分として含む窒化ケイ素焼結体の基材に炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタン、炭酸化チタン、炭窒酸化チタンの中の少なくとも1種の単層もしくは多層でなる内層と、酸化アルミニウムの外層とを形成することができる切削工具用被覆焼結体が記載されている。

【0005】これらの公報に記載の被覆焼結体は、基材と被膜の適合性を考慮した基材組成成分の検討が行われていないこと、及び基材の主成分である窒化ケイ素自体が共有結合性の高い化合物であることから、基材と内層との密着性が劣り、容易に被膜の剥離が生じ、従来の窒化ケイ素焼結体と殆んど同等の耐摩耗性及び耐欠損性しか得られないという問題がある。

【0006】特開昭58-74585号公報には、酸化イットリウム、窒化アルミニウム、酸化ハフニウムを選択した1～30重量%と、残りが窒化ケイ素でなる窒化ケイ素焼結体の基材に、炭化ケイ素及び／又は酸化ケイ素の内層と酸化アルミニウムの外層を形成した高速切削用被覆窒化ケイ素焼結体が記載されている。

【0007】同公報に記載の被覆窒化ケイ素焼結体は、基材の組成成分を選定したものであるが、基材と内層及び内層と外層との適合性について考慮されてなく、特に炭化ケイ素の内層の場合、炭化ケイ素自体が共有結合性の高い化合物であることから、基材と内層及び内層と外層との密着性が劣り、結局前述の3件の公報と殆んど同様の効果しかないという問題がある。

【0008】特許公表昭60-502244号公報には、酸化イットリウム、酸化アルミニウム、酸化ハフニウムを選択し、残りが窒化ケイ素でなる焼結体の基材に、窒化チタンと酸化アルミニウムの被膜を選択して形成させることができる被覆窒化ケイ素焼結体が記載されている。

【0009】同公報に記載の被覆窒化ケイ素焼結体は、基材として、酸化アルミニウムを選択すると基材自体の焼結性の促進効果があり好ましいが、高温において強度低下を生じること及び基材と被膜との密着性強度が低く、耐摩耗性及び耐欠損性に対する効果も小さいという問題がある。

【0010】本発明は、上述のような問題点を解決したもので、具体的には、基材の組成成分として窒化アルミニウムとハフニウム化合物の効果を最大限に引き出し、この基材組成成分に最適な被膜構成を構築することにより、工具として実用化の高い耐摩耗性及び耐欠損性を保持させた被覆窒化ケイ素焼結体の提供を目的とするものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の被覆窒化ケイ素焼結体の切削工具でもって鉄系材料からなる被削材を切削した場合、耐摩耗性及び耐欠損性が急激に低下するという問題に対して、焼結体の基材と被膜と

3

の関係から検討していた所、第1に、切削工具として被覆窒化ケイ素を用いた場合に耐摩耗性及び耐欠損性の急激な低下が生じる主原因は、被膜の剥離であるという知見を得た。

【0012】第2に、窒化アルミニウムとハフニウム化合物を含有した窒化ケイ素焼結体の基材の表面にチタン化合物の被膜を形成すると、基材と被膜との密着性が著しく向上するという知見を得た。

【0013】本発明は、第1及び第2の知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0014】本発明の工具用被覆窒化ケイ素焼結体は、窒化ケイ素を主成分とする焼結体の基材表面に硬質被膜を被覆してなる被覆窒化ケイ素焼結体であって、該基材が希土類元素の酸化物、酸窒化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の希土類元素の化合物1〜8重量%と、1〜8重量%の窒化アルミニウム又は2重量%以下の酸化アルミニウムに2〜10重量%の窒化アルミニウムを組み合わせたアルミニウム化合物と、酸化ハフニウム、酸窒化ハフニウム、酸炭化ハフニウム、酸窒炭化ハフニウムの中の少なくとも1種のハフニウム化合物1〜8重量%と、残りが窒化ケイ素でなる焼結体で、該硬質被膜が窒化チタン、炭化チタン、酸窒化チタン、酸炭化チタン、窒炭化チタン、酸窒炭化チタンの中の1種の単層又は多層でなる平均層厚0.1〜3.0 $\mu\text{m}$ の内層と、酸化アルミニウム又は酸窒化アルミニウムの単層もしくは多層でなる平均層厚0.1〜3.0 $\mu\text{m}$ の外層とでなることを特徴とするものである。

【0015】本発明における基材は、基材に含有する希土類元素の化合物が1重量%未満になると基材自体を焼結するときの焼結促進の効果が弱く、緻密な焼結体を得るのが困難となること、及び室温における焼結体の機械的強度、靱性が低下すること、逆に8重量%を越えて多くなると高温における焼結体の機械的強度、耐熱衝撃性の低下が顕著になる。この希土類元素の化合物は、具体的には、Sc、Y、ランタノイドの酸化物、酸窒化物及びこれらの相互固溶体でなり、特に酸化イットリウム、酸化デイスプロシウムが好ましく、含有量も2〜6重量%が好ましい。

【0016】基材に含有するアルミニウム化合物は、窒化アルミニウムのみからなる場合は、1重量%未満になると高温における強度及び耐欠損性が低下すること、逆に8重量%を越えて多くなると室温における機械的強度、靱性が低下する。また、基材の焼結を促進させる効果のある酸化アルミニウムと窒化アルミニウムの組み合わせからなるアルミニウム化合物の場合は、ガラス相を形成し易く、高温における強度低下となるために2重量%以下の酸化アルミニウムとし、酸化アルミニウムによる高温における強度低下を補足するために2〜10重量%の窒化アルミニウムを組み合わせるものである。

【0017】基材に含有するハフニウム化合物は、1重

4

量%未満になると内層の被膜と基材との密着性が低下すること及び基材自体の高温における強度が低下すること、逆に8重量%を越えて多くなると室温における機械的強度が低下すること及び耐熱衝撃性が低下する。ハフニウム化合物が酸化ハフニウムでなる場合は、切削工具としての耐欠損性を顕著に高めるので好ましく、特に2〜7重量%の含有量である場合が好ましいものである。

【0018】基材に含有する窒化ケイ素は、低温型の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、高温型の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、さらには上述の他の化合物からアルミニウム、酸素及び窒素の元素が介在した低温型の $\alpha$ サイアロン又は高温型の $\beta$ サイアロンとして存在している場合でもよい。特に、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が主体で、その粒界に、殆んど確認できない程度の $\beta$ サイアロンの存在した結晶構造でなる基材の場合は、高温での強度及び安定性が高いことから好ましい。

【0019】被膜としての内層は、平均厚さが0.1 $\mu\text{m}$ 未満になると内層と外層との密着性が低下すること、逆に3.0 $\mu\text{m}$ を越えて厚くなると内層内に発生するクラック本数が多くなること及び内層内における剥離が多発することから、平均層厚0.1〜3.0 $\mu\text{m}$ と定めたものである。特に、内層と外層との密着性及び内層内の強度から、内層の平均層厚が0.4〜2.5 $\mu\text{m}$ でなることが好ましい。

【0020】被膜としての外層は、平均層厚が0.1 $\mu\text{m}$ 未満になると耐摩耗性が低下すること、逆に3.0 $\mu\text{m}$ を越えて厚くなると外層内剥離又は微少チップが多発し易くなることから、平均層厚0.1〜3.0 $\mu\text{m}$ と定めたものである。特に、耐摩耗性又は外層内剥離の防止から、外層の平均層厚が0.3〜2.5 $\mu\text{m}$ でなることが好ましい。この外層が酸化アルミニウムでなる場合、特にその結晶構造の制限を受けることはないが、 $\kappa$ -酸化アルミニウムからなると微細粒の外層になること及び切削工具としての耐摩耗性及び耐欠損性の向上が顕著になることから好ましいことである。

【0021】また、必要に応じて外層の表面に最外層を形成する場合は、最外層が淡黄色、黄金色、黄褐色等の有色でなることから、工具として特にスローアウェイチップのような切削工具として使用した場合、使用前後の刃先の識別が容易になること、及び耐摩耗性がさらに顕著に向上することから好ましいことである。耐摩耗性を高めること及び使用前後の刃先の識別をすることの両方兼備したものとする場合には、最外層の厚さは、0.2〜2.0 $\mu\text{m}$ にすることが好ましく、使用前後の刃先の識別のみ重要視する場合には、最外層の厚さは、0.05 $\mu\text{m}$ 以上あればよい。

【0022】本発明の工具用被覆窒化ケイ素焼結体を作製する場合は、従来の粉末冶金法又はセラミックス焼結体の製造方法を応用して基材を作製し、この基材に従来から行われている、例えば化学蒸着法(CVD法)や物理蒸着法(PVD法)でもって被膜を形成することによ

50

り得ることができる。

【0023】

【作用】本発明の工具用被覆窒化ケイ素焼結体は、基材を構成するアルミニウム化合物とハフニウム化合物の両者の比率をもって、高温における基材の強度を高める作用を引き出し、ハフニウム化合物が基材の内部よりも表面部に多く残留し、被膜の内層との密着性強化作用に寄与しており、希土類元素の化合物とアルミニウム化合物、主として希土類元素の化合物が基材の焼結促進作用に寄与し、被膜の内、内層が基材と外層との密着性の媒介作用をし、内層と外層又は内層と外層と最外層の構成をもって、切削工具としての耐摩耗性及び耐欠損性を高める作用をしているものである。

【0024】

【実施例1】平均粒径0.7 $\mu$ mのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末、平均粒径1.5 $\mu$ mのHfO<sub>2</sub>、Hf(O, C)、Hf(O, N)粉末、平均粒径0.5 $\mu$ mのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>N、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ用いて、表1に示す割合に配合し、ボールミルで粉砕混合後プレス成形した。次いで、成形体を窒素ガス雰囲気中、1750℃で1時間常圧焼結した後、1000気圧の窒素ガス中、1700℃で1時間保持による熱間静水圧処理(HIP処理)を行って、それぞれの焼結体を得た。こうして得た焼結体を研削し、ISO規格のSNGN120408形状でなるスローアウェイチップの基材を得た。

【0025】これらの基材をCVDの反応炉に設置し、\*

\*TiCl<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガス中、940℃で処理し、1 $\mu$ m厚さのTiN膜の内層を形成した後、AlとHClの反応により得たAlCl<sub>3</sub>とCOとH<sub>2</sub>の混合ガス中、940℃で処理し、1.5 $\mu$ m厚さの $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の外層を形成して本発明品1~7及び比較品1~6を得た。

【0026】本発明品1~7及び比較品1~6を用いて、下記の(A)条件及び(B)条件における切削試験を行い、その結果を表1に併記した。

10 【0027】(A)条件、乾式による連続旋削試験

被削材 : FC35

切削速度 : 500m/min

切込み : 1.5mm

送り : 0.3mm/rev

切削時間 : 2min

評価 : 平均逃げ面摩耗量

(B)条件、乾式によるフライス切削試験(V<sub>s</sub>)

被削材 : FCD60(45×200mm角材)

切削速度 : 150m/min

切込み : 1.5mm

初期送り : 0.20mm/rev

20 評価 : 欠損又はチッピングが生じる最大送り(欠損又はチッピングが生じない場合は、送りを0.03mm/rev増加する。

【0028】

【表1】

試料No		基 材 の 配 合 組 成 (wt %)							(A) 条件での V <sub>B</sub> (mm)	(A) 条件での 最大送り (mm/rev)
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	HfO <sub>2</sub>	Hf (N,O)	Hf (C,O)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
本 発 明 品	1	90	2	—	—	6	2	—	0.33	0.32
	2	88	4	—	—	4	2	2	0.32	0.38
	3	88	—	4	—	4	4	—	0.32	0.32
	4	87	2	—	2	6	3	—	0.33	0.35
	5	85	3	1	—	5	4	2	0.32	0.35
	6	88	6	—	—	2	4	—	0.32	0.35
	7	88	7	—	—	3	2	—	0.33	0.32
比 較 品	1	90	—	—	—	5	5	—	0.60	0.20
	2	84	10	—	—	3	3	—	0.33	0.26
	3	83	3	—	—	10	4	—	0.34	0.23
	4	83	2	—	—	5	10	—	0.33	0.20
	5	87	3	—	—	4	3	3	0.34	0.23
	6	87	3	—	—	4	—	6	0.47	0.20

【0029】

50 【実施例2】実施例1の粉末を用いて、88%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

粉末-4% $\text{HfO}_2$ -4% $\text{Y}_2\text{O}_3$ -4% $\text{AlN}$ (重量%)の配合組成にし、これを実施例1と同様にして焼結体の基材を作製した後、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ のガスの中から選定した混合ガス中、940~1100℃で処理し、基材表面に表2に示した構成からなる被膜を形成して本発明品8~16及び比較品7~10を得た。

\*

\*【0030】こうして得た本発明品8~16及び比較品7~10を用いて、実施例1の(A)条件及び(B)条件における切削試験を行い、その結果を表2に併記した。

【0031】

【表2】

試料No		被膜の厚さ ( $\mu$ m ) 及び組成			(A) 条件での	(A) 条件での
		内層 (平均)	外層 (平均)	最外層 (平均)	$V_B$ (mm)	最大送り (mm/rev)
本 発 明 品	8	0.3TiN	1.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5Ti (C,N)	0.32	0.38
	9	0.5Ti (C,N)	2.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.31	0.35
	10	0.5TiN - 0.2Ti (N,O)	1.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.32	0.38
	11	1.0Ti (C,N)	1.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2Ti (N,O)	0.32	0.35
	12	1.5Ti (C,N,O)	2.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.31	0.32
	13	1.0TiC - 1.0Ti (N,O)	1.0Al (N,O)	—	0.32	0.32
	14	0.2TiC - 0.2Ti (C,N)	2.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.30	0.32
	15	0.7Ti (C,N) - 1.8TiN	0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.32	0.32
比 較 品	16	1.0Ti (C,N)	0.3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5TiN	0.32	0.32
	7	0.05TiN	1.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.56	0.23
	8	3.5Ti (C,N)	0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.37	0.23
	9	1.5Ti (C,N)	0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0TiN	0.51	0.29
	10	0.5TiN	3.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.33	0.20

【0032】

【発明の効果】本発明の工具用被覆窒化ケイ素焼結体は、従来の窒化ケイ素焼結体(比較品1)に比べて、1.8~1.9倍の耐摩耗性及び1.6~1.9倍の耐欠損性を有するという効果があり、本発明の焼結体から

外れた比較品に比べて、同等~1.8倍の耐摩耗性及び1.1~1.9倍の耐欠損性を有するという効果があり、基材と被膜との密着性及び被膜の耐剥離性に優れているという効果がある。